

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295087
(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl. C08G 59/40
C08G 59/40
C08G 59/18
C08L 63/00
G02F 1/1339
G09F 9/35
// C08G 59/17

(21)Application number : 04-122936 (71)Applicant : KYORITSU KAGAKU SANGYO KK
(22)Date of filing : 17.04.1992 (72)Inventor : FUKUMOTO KUNIHIRO
KOJIMA KAZUYUKI
SHIRAHAMA YOSHIHARU

(54) FRAME SEALING AGENT COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition capable of improving the workability in producing simply in a short time high-grade liquid crystal displays.

CONSTITUTION: The objective curable composition essentially comprising (A) at least one kind of partially (meth)acrylated epoxy resin obtained by reaction of a bisphenol A-type epoxy resin with (meth)acrylic acid, (B) (meth)acrylic ester monomer(s) or oligomer (s) thereof, (C) an epoxy resin, (D) a photopolymerization initiator, and (E) a potential epoxy curing agent. The water-soluble ionic substance content of this composition is $\leq 40\mu\text{S}/\text{cm}$ in terms of ionic conductivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.1999
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3162179
[Date of registration] 23.02.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295087

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/40	NKH	8416-4 J		
	NKF	8416-4 J		
59/18	NKK	8416-4 J		
C 08 L 63/00	N JW	8830-4 J		
G 02 F 1/1339	5 0 5	7348-2K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-122936

(22)出願日 平成4年(1992)4月17日

(71)出願人 000162434

協立化学産業株式会社

東京都千代田区内神田1-16-15

(72)発明者 福本 邦宏

東京都千代田区内神田1-16-15 協立化
学産業株式会社内

(72)発明者 小島 一幸

東京都千代田区内神田1-16-15 協立化
学産業株式会社内

(72)発明者 白浜 喜治

東京都千代田区内神田1-16-15 協立化
学産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 染谷 仁

(54)【発明の名称】 液晶表示装置の枠シール剤組成物

(57)【要約】

【目的】 高品位の液晶表示装置を簡易に、かつ短時間で作製して製造作業性を向上し得る液晶表示装置の枠シール剤組成物を得る。

【構成】 a) ピスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応して得られる部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも一種、
b) アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマー、
c) エポキシ樹脂、
d) 光重合開始剤、
e) 潜在性エポキシ硬化剤、を必須成分とする硬化性化合物であって、水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で40μs/cm以下である液晶表示装置の枠シール剤組成物によって構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応して得られる部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも一種、
 b) アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマー、
 c) エポキシ樹脂、
 d) 光重合開始剤、
 e) 潜在性エポキシ硬化剤を必須成分とする硬化性配合物であって、水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で40μs/cm以下であることを特徴とする液晶表示装置の枠シール剤組成物。

【請求項2】 請求項1の水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で15μs/cm以下である請求項1の液晶表示装置の枠シール剤組成物。

【請求項3】 請求項1の硬化性配合物にさらに、
 f) 無機充填剤を配合してなる請求項1の液晶表示装置の枠シール剤組成物。

【請求項4】 請求項1の成分b) であるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマーの配合量は成分a) である部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも1種100重量部に対して20~80重量部である請求項1の液晶表示装置の枠シール剤組成物。

【請求項5】 請求項1の成分c) であるエポキシ樹脂の配合量は成分a) である部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも1種100重量部に対して20~80重量部である請求項1の液晶装置の枠シール剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶表示装置の枠シール剤組成物に係り、詳細には水可溶イオン性物質の含有量を所定値以下のイオン電導度に定めることにより、特に高品位の液晶表示装置を簡易に、かつ短時間で製造し得る枠シール剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 この種の液晶表示装置は近年、図1に示される方法で作製されている。図1(a)において、1は電極パターンおよび配向膜の施された一対の液晶用ガラス基板のうちの一方のガラス基板であって、まず、図1(b)に示されるように、一方のガラス基板1上に枠シール剤2を形成する。このとき、枠シール剤2には、この一部を欠如して液晶注入孔3を形成しておく。

【0003】 次いで、図1(c)に示されるように一方のガラス基板1の枠シール剤2上に他方のガラス基板4を対向させた後、加熱等により枠シール剤2を硬化させて一対のガラス基板1、4を貼り合わせ、一対のガラス基板1、4および枠シール剤2で囲まれた液晶封入用セ

ル5を形成する。

【0004】 このセル5の中に、次いで図1(d)に示されるように、真空中で液晶注入孔3より液晶6を注入した後、液晶注入孔3を封孔し、液晶表示装置7を製造する。

【0005】 上述の液晶表示装置7の枠シール剤2として、従来、エポキシ樹脂を主体とする熱硬化型接着剤が用いられている。これは硬化に150℃前後の高温で数時間を要し、このため熱歪みによるガラス基板の密着性の低下、ファインパターンの位置ずれの発生、ギャップのバラツキが生じたりして高品位の液晶表示装置の作製においては、特に大きな問題となる。

【0006】 また、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主成分とする光硬化型のアクリル系接着剤、光硬化型のエポキシ系接着剤、あるいは特開平3-188186号公報に示されるようにノボラック型エポキシ樹脂の部分アクリル化または部分メタクリル化物を主成分とする光硬化と熱硬化を併用するものも提案されている。

【0007】 これら光硬化型接着剤の場合は、光の照射により常温・短時間で枠シール剤が硬化し、液晶用ガラス基板が速やかに固定されるため、前述のエポキシ樹脂を用いた場合の問題点が解消される。または作製に長時間を要しないという製造作業上の利点等も確かに存在する。

【0008】 しかし、一方、枠シール剤の特性として本来要求される接着性、高温高湿下に長時間放置した場合の液晶の電気光学特性の維持、配向乱れを起こさない等の諸特性面では充分に満足し得る水準には達していない。

【0009】 さらには、最近発展の著しいフルカラー表示用の薄膜トランジスタ型高品位液晶表示装置にとって最も重要である高温高湿下長時間放置時に電圧保持率が低下しないという特性については、いずれの光硬化型枠シール用接着剤も性能的に不足しており、また、これに対する対応策の考慮が全くなされていないと言つてよい。

【0010】

【発明が解決しようとする問題点】 そこで、本発明の目的は、枠シール材として特異な組成物を用いることにより高品位の液晶表示装置を簡易に、かつ短時間で作製して製造作業性を向上し得、同時に前述の公知技術に存する欠点を改良した液晶表示装置の枠シール剤組成物を提供することにある。

【0011】

【問題点を解決するための手段】 前述の目的を達成するため、本発明によれば、次の成分a)~e)、すなわち
 a) ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸とを反応して得られる部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂のうち少なくとも一

種、

- b) アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはこれらのオリゴマー、
- c) エポキシ樹脂、
- d) 光重合開始剤、
- e) 潜在性エポキシ硬化剤を必須成分とする硬化性配合物であって、水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であることを特徴とする。

【0012】

【発明の具体的説明】上述のa) 成分、すなわち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸との反応生成物である部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂は次のようにして得られる。まず、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸を、常法に従って塩基性触媒の存在下で、エポキシ基2当量に対してカルボン酸基0.9～1.1当量を反応する。

【0013】次いで、この反応生成物に、重量比で約4倍のトルエンと、同量の純水を加え、60～80°Cで1時間攪拌した後、静置して有機層と水層とに分離し、水層は除去する。この操作を3～5回繰り返し、最後に有機層を回収し残存するトルエンを真空蒸留により除去して水可溶イオン性物質を低減化処理した部分アクリル化または部分メタクリル化エポキシ樹脂を精製する。

【0014】上述のビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例として、例えばエピコート828、834、1001、1004〔油化シエルエポキシ(株)製〕、エピクロン850、860、4055〔(大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。これら原料樹脂としては、好ましくは水可溶イオン性物質の低減化処理(以下、高純度化処理といふ)を行なった樹脂、例えばエピクロン850S〔(大日本インキ化学工業(株)製)等が好適である。

【0015】上述の成分b)であるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーまたはオリゴマーは、具体的には2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、ジ、トリまたはテトラエチレングリコールジアクリレートまたはメタクリレート、ビスフェノールA変性ジアクリレートまたはメタクリレート、ウレタン変性ジアクリレートまたはメタクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのモノマーまたはオリゴマーもまた、必要に応じて高純度化処理を行なうが、この処理は通常は再精密蒸留により行なわれる。

【0016】上述の成分c)のエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0017】ビスフェノールA型エポキシ樹脂については、前述成分a)に挙げた同種類のものを、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピコート807〔油化

シエルエポキシ(株)製〕、エピクロン830〔大日本インキ化学工業(株)製〕等、ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールおよびクレゾール型樹脂を含め、エピコート152、154、エピクロンN-730、N-740、N-655、N-670等がある。また、高純度クレゾールノボラック型エポキシ樹脂には、E O C N-1020、-1025、-102〔日本火薬(株)製〕等の市販品がある。環式脂肪族エポキシ樹脂としては、E R L 4221、4206、4229〔UCC社製〕を挙げることができる。

【0018】これらエポキシ樹脂のうち、市販高純度樹脂が入手できない場合は、通常の分子蒸留法等により高純度化を行なってよい。また、配合に際しては異なるタイプの樹脂を複合して使用してもよいことは勿論である。

【0019】前述成分d)である光重合開始剤は具体的には、ベンゾフェノン、2、2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等を挙げができる。

【0020】上述成分e)である潜在性エポキシ硬化剤は、好ましくは最終配合組成物を一液型配合組成物とする見地より、加熱硬化型であって、かつ、できるだけ低温、短時間硬化の可能なものであることが望ましい。

【0021】これら潜在性硬化剤として、具体的には、イ) メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン等の芳香族アミン類、ロ) ジシアジアミド、ハ) キュアゾールOR、キュアゾールCN、キュアゾールAZINE(四国化成工業(株)製)に代表されるイミダゾール誘導体およびニ) 有機酸ジヒドラジド等がある。

【0022】また、これらの潜在性硬化剤についての高純度化処理方法としては、①メタノール、②メタノールと有機溶剤の混合溶液、③メタノールと純水の混合溶液のいずれかを用いて加温しながら溶解し、充分な攪拌を加えた後、濾過操作を繰り返し、乾燥して精製する方法を用いることができる。

【0023】前述の潜在性硬化剤のうち、特に本発明では特殊有機酸ジヒドラジド、具体的にはアミキュアーバードH、-LDH、-UDH〔味の素(株)〕が最も効果的である。

【0024】本発明は上述のa)～e)の必須成分に加えて、さらに成分f)として無機充填剤を配合してもよい。この無機充填剤として具体的には、合成シリカ、タルク等を挙げができる。この成分についても必要に応じて高純度化処理を行なうが、この方法としては純水を用いた洗浄を繰り返すことによって所望の精製品を得ることができる。

【0025】さらに、本発明は上述の各成分に加えて配合液の調度を調製する搖変剤、接着性を改良するための

カップリング剤、添加剤、所定のギャップを確保するためのスペーサー等を配合してもよい。ただし、これら成分の配合に際しては、最終配合組成物の水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下を保持することが不可欠である。

【0026】前記摺変剤は具体的には、無水珪酸、接着性改良のためのシランカップリング剤はビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン等の単独または組み合わせ、添加剤は主としてブタジエン-アクリルニトリル共重合体の変性オリゴマー等、ギャップ出しのスペーサーは所定のサイズに調整されたポリマービーズ等である。

【0027】上述各成分の配合量は重量部で、a) 成分100部に対して、b) 成分が20~80部、好ましくは30~70部、c) 成分が20~80部、好ましくは30~70部である。さらに、d) 成分は全重量の0.5~3重量%、e) 成分は同じく3~25重量%、f) 成分は0~40重量%、その他の成分は1~5重量%の範囲内で選択される。

【0028】上述成分によって構成される硬化性配合物は水可溶イオン性物質の含有量が例えば硬化物中、イオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下を保持することが必須であり、好ましくは $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下を保持するものである。このイオン電導度は例えば(株)堀場製作所製の導電率計を用いて測定される。

【0029】なお、上述の硬化性配合物は、特に無機充填剤等、固形物の均一、完全なる分散に留意し、ペイントロール等を用いて充分に混練し、本発明にかかる液晶表示装置の枠シール剤組成物を得る。

【0030】上述のようにして構成される枠シール剤組成物は前述の図1に示されるように液晶表示装置の作製に用いられる。すなわち、図1において、図1(a)のガラス基板1を用い、図1(b)に示されるように一方のガラス基板上に本発明にかかる枠シール剤2を形成する。次いで、図1(c)に示されるように一方のガラス基板1の枠シール剤2上に他方のガラス基板4を対向させ、加圧下で紫外線等の光線を1000~3000mJの量照射して枠シール剤2を固化させて一対のガラス基板1、4を貼り合わせ、さらにその後、無加圧のまま100~120°Cの温度で約1時間加熱して充分に硬化し、一対のガラス基板1、4および枠シール剤2で囲まれた液晶封入用セル5を形成する。このセル5の中に、次いで図1(d)に示されるように、真空中で液晶注入孔3より液晶6を注入した後、液晶注入孔3を封孔し、液晶表示装置7を製造する。

【0031】

【作用】上述の構成からなる枠シール剤は水可溶イオン性物質の含有量がイオン電導度で $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であるので、高品位の液晶表示装置を得る。

【0032】

硬化機能と併せ持つことにより、まず第一段階の光硬化によって枠シール剤全体を固化して液晶表示装置のガラス基板相互を固定し、ガラス基板の位置ずれや、ギャップのバラツキを防止する。次に、第二段階で熱硬化を行なう。このとき枠シール剤は既に第一段階で固化しており、かつ成分a)の高い凝集力によってガラス基板は相互に充分に固定化されているので、従来技術のように、液晶基板を金属製の固定治具に固定して治具とともに加熱炉内で長時間加熱硬化処理を行なうような工程は一切必要ない。すなわち、単に第一段階光硬化終了後の液晶ガラス基板をそのまま治具フリーの状態で加熱硬化することが可能であり、加熱中にガラス基板が剥がれたり、ギャップ変化を起こしたりすることはなく、良好な液晶表示装置を作製することができる。このことは、液晶ガラス基板の貼り合わせ工程をオンライン化可能であることを意味するものであり、液晶表示装置の製造において大きなコストダウンをもたらすものである。

【0033】上述の本発明作用をさらに詳述すると、まず加熱硬化によって発生するパターンの位置づけ、ギャップのバラツキ等の不具合点に対しては、常温硬化が可能な成分a)、b) およびd) のアクリル系成分を介して光硬化の機能を付与し、硬化の第一段階で光照射により枠シール剤全体を固化することにより相対するガラス基板を固定し対処する。次に、ガラス基板に対する強固な接着力および長期にわたる環境試験耐久力の発現は成分a)、c) およびe) のエポキシ系成分を介し、第二段階の加熱硬化により系中に効果的な架橋構造を構成し対処するものである。

【0034】またさらに重要なことは、一般に光硬化対応アクリル成分と加熱硬化対応エポキシ成分とが同一配合組成中にあって、特に硬化が光と熱との段階的硬化を経るような過程の場合には往々にして樹脂全体が脱混合、層分離現象を呈することがある。この場合は接着剤の凝集力を著しく弱める結果となり極めて重大な欠点となる。この問題点に対応する成分として成分a)を配合するもので、前述のごとく成分a)は同一分子中にアクリル基とエポキシ基とを共有する構成であるから、これを系中に配合することによりa)成分特有のb)成分とc)成分とに対する相溶化能力により前述の層分離現象を完全に解決することができる。同時に、a)成分はそのアクリル基を介してb)アクリルモノマーまたはオリゴマーと反応し、またエポキシ基を介してエポキシ樹脂と反応、結合するから、すなわちアクリル基とエポキシ基とを同一分子中に有するa)成分は積極的に系全体におよぶ架橋ネットワークを構成することになり、よって接着強度、耐熱性、高温・耐湿性に関する性能向上に大きく寄与することとなる。

【0035】以上のように、本発明における2種の異なる反応基を同一分子内に有する成分a)と、アクリル樹脂となる成分b)およびエポキシ樹脂となる成分c)と

を同一配合組成中に必ず配合することは、前述のような考え方には存するから必須不可欠な配合成分である。かつ配合成分 a)、b) および c) の配合割合を、成分 a) 100重量部に対し、b) 20~80部、c) 20~80部の範囲内で配合することにより、光硬化および熱硬化の各段階で各々の樹脂成分が完全に硬化し、枠シール剤としては好適な性能を発現するものである。成分 a) のエポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いたことは、適度な鎖長を有する分子の選択が容易であり、かつその長い鎖長が全体の硬化物に良好なフレキシビリティを与えるものであることを種々の実験の上で見出した結果である。

【0036】本発明において、さらに最も重要なことは、本発明の本来の目的が高品位の液晶表示装置用の枠シール剤の提供にあることであり、そのために必要なことは前記の諸事項に加え、特に長時間の環境試験に対して、枠シール剤が原因となる液晶の配向乱れを全く起させないこと、および高レベルで電圧保持を維持することである。そのためには、枠シール剤がその系中に水可溶イオン性物質を極力有しないこと、換言すれば、極めて高純度であることが絶対不可欠であり、またその純度水準についても、実験、検討の結果、該配合組成物の硬化物について、超純水を用い一定の条件で硬化物の水可溶イオン性物質を抽出し、そのイオン電導度に着目し、これを $40\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $15\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下に保つことが必要充分条件であることを本発明者らは見出した。

【0037】本発明はまた、この高純度化の方法についても鋭意検討を重ね、それぞれの原料成分について最も適切な高純度化処理方法を考案し、実施するものである。

【0038】

【発明の実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。まず、次の合成例に示すような方法で、成分 a) であるビスフェノールA型エポキシ樹脂部分メタクリル化またはアクリル化物を合成した。

【0039】

【合成例】

イ) 高純度ビスフェノールA型エポキシ樹脂：エピクロン-850S [大日本インキ化学工業(株)製] を1000重量部(以下、部と表示)、メタクリル酸:250部、トルエン:900部、トリエチルアミン:2部、パラメトキシフェノール:2部を混合し、90°Cで8時間加熱攪拌し、部分付加反応物を得た。

【0040】ロ) 上記イ) の生成物に、トルエン:4500部を加えて希釈溶液とし、これに純水:4500部を添加して室温で1時間攪拌した後静置し、水層を分離して除去する。この洗浄操作を3~5回、次に同量の1規定N a OH溶液による洗浄を3~5回、さらに同量の純水のみによる洗浄を3~5回繰り返し、最終の洗浄水について、イオン電導度測定器 [(株) 堀場製作所製：導電率

計] を用いてそのイオン電導度を測定し、 $10\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下であることを確認した。

【0041】ハ) 上記ロ) の溶液を濾過して得た溶液を、減圧下70°Cで濃縮してトルエンを完全除去精製し、部分メタクリル化エポキシ樹脂を合成した。

【0042】また、前記合成例に準じ、メタクリル酸に替えてアクリル酸を用い、同様の方法により部分アクリル化エポキシ樹脂を合成した。

【0043】次に各成分についての高純度化処理は次のとおり実施した。

高純度化処理例

a) 成分：前述の合成例の方法により実施した。

b) 成分：アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーおよびオリゴマーについて、低粘度溶液である場合は、高真空蒸留による方法で蒸留、精製し、また高粘度溶液の場合は、前述a) 成分の高純度化処理方法と同様なトルエンおよび純水を用いた希釈、洗浄方法を繰り返して実施した。

c) 成分：エポキシ樹脂については、市販品の高純度化エポキシ樹脂をそのまま使用した。

d) 成分：光重合開始剤については、その固形物を過剰のメタノールにより3~5回洗浄した後、乾燥器で乾燥し使用した。

e) 成分：潜在性エポキシ硬化剤については、その固形物を過剰のメタノールを用い、一旦加温溶解し攪拌の後、濾過、冷却し結晶化して回収する操作を3~5回繰り返し実施した。

f) 成分：無機充填剤については、過剰の純水を用いて攪拌、洗浄する操作を3~5回繰り返した後、乾燥器で乾燥して使用した。

【0044】以上の各方法により、それぞれの成分について高純度化処理を行なったが、特に純水を用いて洗浄する方法については、その最後の洗浄水中のイオン電導度を測定し、 $30\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下になるまで高純度化を行なって使用した。

【0045】

【実施例1】

a) 成分：前記合成例で作製した部分メタクリル化エポキシ樹脂:30部、b) 成分：イ) ジシクロペンチニルアクリレート:6部、ロ) ビスフェノールAジメタクリレート:6部、c) 成分：エピクロン850S:15部、d) 成分：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン:1.5部、e) 成分：アミキュア-VDH:14部、f) 成分：エスクオーツM-2010 [新日鉄化学(株)製]:25部、KBM-403 [シランカップリング剤：信越化学工業(株)製]:2.5部をペイントロールを用いて充分に混練し、粘度約10万センチポイズの枠シール剤(A)を作製した。

【0046】また、この枠シール剤(A)の純度は次の方法により測定し確認した。高圧水銀ランプを光源とす

るUV照射器を用い $100\text{mw}/\text{cm}^2$ で30秒照射して硬化し、さらにこの硬化物をオープン中で $120^\circ\text{C} \times 1$ 時間加熱して完全硬化した。この硬化物約1gを取り、液体窒素で冷却して凍結粉碎し、その微細粉に超純水約100gを加え、プレッシャークッカー装置を用い、加圧下 121°C で24時間静置して水可溶イオン性物質を抽出した。この抽出水のイオン電導度を測定したところ、 $8.9\ \mu\text{s}/\text{cm}$ であり、所望の高純度物であることが確認できた。

【0047】

【実施例2】実施例1の配合組成において、a) 成分の部分メタクリル化エポキシ樹脂を、前記合成例の部分アクリル化エポキシ樹脂に変え、その他の成分および配合比は同様にして、同じく粘度約10万センチポイズの枠シール剤(B)を作製した。また、このもののイオン電導度は $11.5\ \mu\text{s}/\text{cm}$ であり、同様に所望の高純度物であることが確認できた。

【0048】

【実施例3】実施例1の配合組成において、b) 成分のアクリルまたはメタクリルモノマーおよびオリゴマーを除いた配合組成物で、配合比率を、a) 成分：40部、c) 成分：22部、d) 成分：1部、e) 成分：20部、f) 成分：15部およびKBM-403：2部とし、実施例1と同様の操作を行なって粘度約30万センチポイズの枠シール剤(C)を作製した。

【0049】

【実施例4】実施例1の配合組成において、c) 成分のエポキシ樹脂を除いた配合組成物で、配合比率を、a) 成分：40部、b) 成分：イ) 10部、ロ) 16部、d) 成分：2部、e) 成分：5部、f) 成分：25部およびKBM-403：2部とし、実施例1と同様の操作を行なって粘度約4万センチポイズの枠シール剤(D)を作製した。

【0050】

【比較例1】市販の紫外線硬化型接着剤：ワールドロック815〔協立化学産業(株)製〕をそのまま枠シール剤として用いた。また、この枠シール剤のイオン電導度は $75\ \mu\text{s}/\text{cm}$ であった。

【0051】ここで、前記の実施例に示す各枠シール剤について、まず第1にガラスに対する接着強度を測定した。枠シール剤の極微量をスライドガラス上に採り、他のスライドガラスをその上に十字型に重ね合わせ、該接着剤が重ね合わせたガラスの中心部にあって接着剤厚さが $8 \sim 10\ \mu\text{m}$ 、直径約3mmになるように押し付けて、接着試験片を作製した。この試験片に $100\text{mw}/\text{cm}^2$ のUV光を30秒照射して光硬化した後、そのまま無加圧で 120°C のオープン中で60分間加熱硬化して接着強度測定試験片を作製した。

【0052】この試験片について、テンションゲージを用いて接着強度を測定したところ、次の結果を得た。

a) 実施例1の枠シール剤(A) … $1.50\ \text{kg}/\text{mm}$

- b) 実施例2の枠シール剤(B) … $1.25\ \text{kg}/\text{mm}$
- c) 実施例3の枠シール剤(C) … $0.08\ \text{kg}/\text{mm}$
- d) 実施例4の枠シール剤(D) … $0.25\ \text{kg}/\text{mm}$
- e) 比較例1の枠シール剤 … $0.78\ \text{kg}/\text{mm}$

上記の試験結果は、枠シール剤(A)および(B)が、他の枠シール剤に比べて接着強度において優れていることを示している。

【0053】次に、第2に液晶表示用セルを作製し、配向乱れの有無について検討した。前記で得られた実施例1～4および比較例1の枠シール剤に、直径 $6.5\ \mu\text{m}$ 長さ1mmのスペーサ0.5部を混合し、スクリーン印刷機を用いて図1のガラス基板1上に所定のパターンを印刷して、枠シール剤2を形成し、次いで図1(c)のように他方のガラス基板4を対向せしめた後、貼合わせ用加圧紫外線硬化装置—光プレス〔ランテクニカルサービス(株)製〕を用い、室温で1～3分加圧してギャップ厚 $6.5\ \mu\text{m}$ とした状態で $100\text{mw}/\text{cm}^2$ のUV光を30秒照射して光硬化し、液晶封入用セル5を作製した。3は液晶注入孔である。

【0054】次に、光プレス機よりこのセル5を取り出し、そのまま(固定治具をつけず) 120°C のオープン中で1時間加熱を加え完全硬化したセル5を作製した。なお、前記の作製方法において、比較例1の枠シール剤については加熱硬化は行なわなかった。以上のようにして得られた液晶封入用セル5に、真空中で図1(d)に示されるように液晶注入孔5より液晶6を注入し液晶表示装置7を作製した。

【0055】この各液晶表示装置について、 65°C 、95%RHの条件下で500時間の高温・高湿動作試験を行い配向乱れの有無を調べ次の結果を得た。

配向乱れ

- a) 実施例1の枠シール剤(A) … 無し
- b) 実施例2の枠シール剤(B) … 無し
- c) 実施例3の枠シール剤(C) … 有り
- d) 実施例4の枠シール剤(D) … 有り
- e) 比較例1の枠シール剤 … 有り

上記の試験結果は、枠シール剤(A)および(B)が配向乱れを起こさず、明らかに有意差のあることを示している。

【0056】次に、第3にTFT(薄膜トランジスタ)液晶表示用セルを前記と同様の方法により作製し 65°C 、95%RHの条件下で500時間の高温・高湿動作試験を行い、試験後の電圧保持率を検討した。枠シール剤は、実施例1および比較例1の枠シール剤を用い、試験の結果は次の通りであった。

電圧保持率

- a) 実施例1の枠シール剤(A) … 99.2%
- b) 比較例1の枠シール剤 … 63.4%

上記の試験結果は、枠シール剤(A)および比較例の枠シール剤との水可溶イオン性物質の含有量即ち純度の差

が、電圧保持率に顕著な影響を与えることを示している。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の枠シール剤は、ガラス基板に対し充分な接着強度を有し、実用面において配向乱れを起こさず、特に高品位のTFT型液晶表示装置においても高い電圧保持率を有しており、枠シール剤の配合組成物として充分な表示特性と環境耐久性を示している。また、液晶表示装置の製造面においても、光硬化による短時間硬化と加熱硬化時の圧縮治具フ 10 リーによる硬化方法が採用可能であることから、著しい作業性の向上とコストダウンを図ることができ、実用上* * 極めて有用なものである。

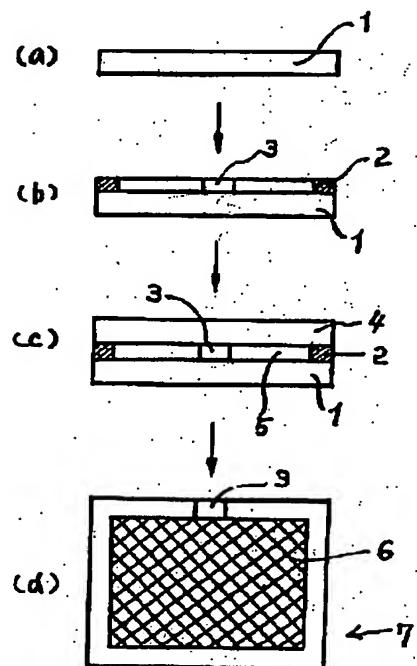
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる枠シール剤を用いた液晶表示装置の製作工程図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 枠シール剤
- 3 液晶注入孔
- 4 ガラス基板
- 5 液晶封入用セル
- 6 液晶
- 7 液晶表示装置

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.CI.⁵

G 09 F 9/35

// C 08 G 59/17

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

6447-5G

8416-4J